

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 11 月 6 日 (06.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/090929 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 35/04, B01D 53/86, B28B 11/04, C04B 41/87, F01N 3/28
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04622
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 11 日 (11.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-123463 2002 年 4 月 25 日 (25.04.2002) JP  
特願2003-56524 2003 年 3 月 4 日 (04.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平井 貞昭 (HIRAI, Sadaaki) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 川江 孝行 (KAWAE, Takayuki) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 加藤 靖 (KATO, Yasushi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,

[続葉有]

(54) Title: CERAMICS HONEYCOMB STRUCTURAL BODY AND METHOD OF MANUFACTURING THE STRUCTURAL BODY

(54) 発明の名称: セラミックスハニカム構造体及びその製造方法

(57) Abstract: A ceramics honeycomb structural body formed of a plurality of cells forming a fluid flow passage partitioned by porous partition walls, comprising an inflow end part allowing fluid to flow therein, an outflow end part allowing fluid to flow therefrom, and an outer peripheral part including an outer peripheral surface, characterized in that a porosity per unit volume ( $\text{cm}^3$ ) gradually increases from the inflow end part side to the outflow end part side at a rate of 0.2%/mm or less, whereby since an excellent erosion resistance can be provided to the partition walls positioned at a cell opening end part and a compressive strength (isostatic strength) at the time of canning can be increased, the ceramics honeycomb structural body can be suitably used, particularly, for a car emission control catalyst carrier.

(57) 要約:

本発明のセラミックスハニカム構造体は、多孔質の隔壁によって仕切られた流体の流路となる複数のセルから構成され、流体が流入する流入端部と、流体が流出する流出端部と、外周面を含む外周部とを各部位として有するセラミックスハニカム構造体であり、単位体積 ( $\text{cm}^3$ ) 当りの気孔率が、流入端部側から流出端部側へと 0.2%/mm 以下の割合で漸増する構造を有してなることを特徴とし、セル開口端部に存在する隔壁について優れた耐エロージョン性を有するとともに、キャニング時の耐圧縮強度 (アイソスタティック強度) が高い、特に自動車排気ガス浄化触媒用担体として好適なものである。



WO 03/090929 A1



NZ, OM, PH, PI, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SI,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,  
ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## セラミックスハニカム構造体及びその製造方法

## 技術分野

本発明は、多孔質構造を有するセラミックスハニカム構造体、及びその製造方法に関し、更に詳しくは、ハニカム端面において優れた耐エロージョン性を有するとともに、浄化性能、及びキャニング性等の特性のバランスのとれた、特に自動車排ガス浄化触媒用担体等として好適な特性を有するセラミックスハニカム構造体、及びその製造方法に関する。

## 背景技術

排ガス浄化用の触媒担体等に広く用いられているセラミックスハニカム構造体にあつては、年々強化される排ガス規制に対応すべく、より高い浄化性能が求められており、その一方で低燃費化、高出力化等の要請から、圧力損失の低減も求められている。

このような状況下、ハニカム構造体の隔壁を薄壁化することによってハニカム構造体のセル開口端面における開口率を高めて圧力損失を低減し、かつ、隔壁の熱容量を低減してエンジン始動後の早期に触媒を活性化させ、浄化性能を向上させる動きが強まっている。

他方、このようなハニカム構造体の薄壁化の進展にともない、排ガス中に混入する種々の異物がハニカム構造体のセル開口端部に存在する隔壁に衝突して隔壁が破損する、エロージョン現象の発生が新たな問題となっている。

もっとも、この問題に対しても、既にセル開口端部に存在する隔壁に、他の隔壁部よりも強度を向上させた隔壁強化部（強化隔壁部）を設けたハニカム構造体が提案されており（例えば、特許文献1参照）、隔壁強化部を設ける方法についても種々検討されている。

従来、隔壁強化部を設ける方法としては、コーディエライト化原料を主成分とするハニカム構造の基材を焼成した後、当該基材のセル開口端部に存在する隔壁に、コーディエライト化原料を分散媒に分散させたスラリーを付着させ、その後

、乾燥、焼成する方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。

しかし、この方法は、長時間を要する焼成工程が、基材の焼成と、隔壁強化部を設けるための焼成という2段階で必要となり、生産効率、製品コスト等の点で大きな課題を残すものであった。

これに対し、ハニカム構造の基材を焼成する前の段階で、セル開口端部に存在する隔壁に、隔壁強化材料を分散媒に分散させたスラリーを付着させ、その後、乾燥、焼成することにより、1回の焼成で、基材の焼成と隔壁強化部の形成を行う方法が示唆されている（例えば、特許文献1参照）。

しかし、この方法については、現在のところ、焼成前の基材と焼成後の基材における材料組成の相違に関し、具体的な検討は何らなされていないのが現状である。特に、焼成前の基材では、通常、隔壁の強度を向上する等の目的で添加される有機バインダー等が存在しているが、この有機バインダーの多くが、メチルセルロース等の水溶性化合物である点については何ら考慮されていなかった。

このため、隔壁強化材料を水に分散したスラリーを用いて、従来の焼成後に行っていた隔壁強化部形成工程をそのまま焼成前に行ったのでは、有機バインダーがスラリー中に溶出して、得られるハニカム構造体の隔壁等に変形を生じ、アイソスタティック強度の低下等により実用に耐え得ないのが現状であった。

また、分散媒に隔壁強化材料を分散させたスラリーでは、その物理的性質上、隔壁強化材料が沈降又は凝集して隔壁強化材料の分散性が不十分となり易いため、形成される隔壁強化部に、強化度合いのばらつき又は不均一化を招き易かった。このため、この製造方法では、隔壁強化部全体について均一な耐エロージョン性を有するセラミックスハニカム構造体を安定して得られない、又は隔壁強化材料を均一に分散させるための管理負担が増大するといった問題があった。

これに対して、隔壁強化材料を非水溶性分散媒に分散させたスラリーを用いると、隔壁等の変形によるアイソスタティック強度の低下等についての問題は解決することができる。

しかし、この製造方法においても、隔壁強化部全体について均一な耐エロージョン性を有するセラミックスハニカム構造体を安定して得られない、又はスラリー中の隔壁強化材料を均一に分散させるための管理負担が増大するといった問題

を何ら解決するものではない。

また、このようなハニカム構造体の薄壁化の進展にともない、ハニカム構造体キャニング時の耐圧縮強度（アイソスタティック強度）が大幅に低下して、実用に耐え得ない場合もあり、問題となっている。

（特許文献1）

特開2000-51710号公報

本発明は、上述のような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、セラミックスハニカム構造体のセル開口端部に存在する隔壁について優れた耐エロージョン性を有するとともに、キャニング時の耐圧縮強度（アイソスタティック強度）が高い、特に自動車排気ガス浄化触媒用担体として好適なセラミックスハニカム構造体、及びセラミックスハニカム構造体の製造方法を提供することにある。

#### 発明の開示

即ち、本発明によれば、多孔質の隔壁によって仕切られた流体の流路となる複数のセルから構成され、前記流体が流入する流入端部と、前記流体が流出する流出端部と、外周面を含む外周部とを各部位として有するセラミックスハニカム構造体であって、単位体積（ $\text{cm}^3$ ）当りの気孔率が、前記流入端部側から前記流出端部側へと0.2%/mm以下の割合で漸増する構造を有してなることを特徴とするセラミックスハニカム構造体（第一の発明）が提供される。

本発明においては、単位体積（ $\text{cm}^3$ ）当りの気孔率が、流入端部側から流出端部側へと0.1%/mm以下の割合で漸増する構造を有してなることが好ましい。

また、本発明によれば、多孔質の隔壁によって仕切られた流体の流路となる複数のセルから構成され、前記流体が流入する流入端部と、前記流体が流出する流出端部と、外周面を含む外周部とを各部位として有するセラミックスハニカム構造体であって、単位体積（ $\text{cm}^3$ ）当りの気孔率が、前記セルの流路に垂直な断面の中心部から外周部の方向へと0.2%/mm以下の割合で漸減する構造を有

してなることを特徴とするセラミックスハニカム構造体（第二の発明）が提供される。

本発明においては、単位体積（ $\text{cm}^3$ ）当りの気孔率が、セルの流路に垂直な断面の中心部から外周部の方向へと0.1%/mm以下の割合で漸減する構造を有してなることが好ましい。

本発明においては、流入端部側の流路端面から、流路の内部方向に150mmまでの範囲内における単位体積（ $\text{cm}^3$ ）当りの気孔率が、10～50%であることが好ましい。

本発明においては、隔壁の最低隔壁厚さが、0.030～0.076mmであることが好ましく、コーディエライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、アルミニウムチタネート、ジルコニア及び炭化珪素からなる群より選択される少なくとも1種のセラミックスにより構成されることが好ましい。

本発明においては、流路に垂直な断面形状が、円、楕円、長円、台形、三角形、四角形、六角形、又は左右非対称な異形形状であることが好ましく、セルの、流路に垂直な断面形状が、三角形、四角形、又は六角形であることが好ましい。

本発明のセラミックスハニカム構造体は、自動車排気ガス浄化触媒用担体に使われることが好ましく、隔壁に触媒成分が担持され、外壁の外周面で把持されることにより、触媒コンバーターに組み込まれることが好ましい。

一方、本発明によれば、セラミックス材料を主成分とした坯土を用いてハニカム構造を有する乾燥体である基材を得、前記基材に、Si、Ti、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を構造中に有する化合物を主成分とする強化剤を付着・含浸させた後、焼成することを特徴とするセラミックスハニカム構造体の製造方法（第三の発明）が提供される。

また、本発明によれば、セラミックス材料を主成分とした坯土を用いてハニカム構造を有する乾燥体である基材を得、前記基材を焼成して焼成体を得、前記焼成体に、Si、Ti、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を構造中に有する化合物を主成分とする強化剤を付着・含浸させた後、再焼成することを特徴とするセラミックスハニカム構造体の製造方法（第四の発明）が提供される。

本発明においては、前述の化合物が、燃焼することにより無機酸化物を生成するものであることが好ましく、更にシロキサン結合を有するものであることが好ましい。本発明においては、前述の化合物がシリコーンオイル、シリコーンワニス、アルコキシオリゴマー、又はこれらの混合物であることが好ましい。本発明においては、強化剤の絶対粘度が $1 \sim 10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。

本発明においては、セラミックス材料がコーディエライト化原料であることが好ましく、坯土が水溶性有機バインダーを含有することが好ましい。この水溶性有機バインダーは、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、及びポリビニルアセタールからなる群より選択される少なくとも1種の水溶性化合物からなることが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

図1は、セラミックスハニカム構造体のサンプル採取部位（A～E）を説明する、側面から見た模式図である。

図2は、セラミックスハニカム構造体のサンプル採取部位（F～J）を説明する、セルの流路方向に直交する断面の模式図である。

図3は、実施例及び比較例で作製したセラミックスハニカム構造体について、サンプル採取部位（mm）に対して気孔率（%）をプロットしたグラフである。

図4（a）～図4（c）は、本発明（第一の発明）のセラミックスハニカム構造体の一実施形態を模式的に示す説明図であり、図4（a）は斜視図、図4（b）は平面図、図4（c）は側面図を各々示す。

図5は、本発明（第一及び第二の発明）のセラミックスハニカム構造体の他の実施形態を模式的に示す部分拡大図である。

図6は、本発明のセラミックスハニカム構造体をコンバーター容器に組み込んだ例を模式的に示す説明図である。

図7は、エロージョン試験におけるエンジン回転数の条件を示すグラフである。

図8は、エロージョン量の測定方法を模式的に示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

本発明（第一の発明）のセラミックスハニカム構造体の一実施形態は、多孔質の隔壁によって仕切られた流体の流路となる複数のセルから構成され、流体が流入する流入端部と、流体が流出する流出端部と、外周面を含む外周部とを各部位として有するセラミックスハニカム構造体であり、単位体積（ $\text{cm}^3$ ）当りの気孔率が、流入端部側から流出端部側へと0.2%/mm以下の割合で漸増する構造を有してなることを特徴とするものである。以下、その詳細について説明する。

図4（a）～図4（c）は、本発明（第一の発明）のセラミックスハニカム構造体の一実施形態を模式的に示す説明図であり、図4（a）は斜視図、図4（b）は平面図、図4（c）は側面図を各々示す。セラミックスハニカム構造体1は、多孔質のセル隔壁2によって仕切られた複数のセル3から構成され、流体が流入するセル開口端部5（流入端部）と、流体が流出するセル開口端部5（流出端部）と、外壁4とを各部位として有するものである。本実施形態のセラミックスハニカム構造体1は、セル開口端部5のうち、流入端部側のほうが流出端部側に比して単位体積（ $\text{cm}^3$ ）当りの気孔率が低く、即ち、より緻密な微構造を有するものである。従って、全体的に気孔率を低減してなるセラミックスハニカム構造体に比して、その質量増加にともなう熱容量の増加、触媒担持性の低下等の不具合が発生し難いといった効果を奏する。なお、図4（c）中、符号10は開口端面を示す。

また、本実施形態のセラミックスハニカム構造体を、排ガス浄化用の触媒用担体として、被処理流体となる排ガスが進入する側（上流側）に、単位体積（ $\text{cm}^3$ ）当りの気孔率がより低い流入端部を配置して用いる場合を想定する。この場



合、排ガス中に存在する異物（酸化スケール等）が隔壁に衝突しても、この隔壁の単位体積（ $\text{cm}^3$ ）当りの気孔率は、下流側に配置された隔壁に比してより低い気孔率であるために損傷し難く、エロージョン現象が抑制されるといった効果を奏する。

なお、エロージョン現象をより効果的に抑制するといった観点からは、本実施形態のセラミックスハニカム構造体は、その単位体積（ $\text{cm}^3$ ）当りの気孔率が、流入端部側から流出端部側へと0.1%/mm以下の割合で漸増する構造を有してなることが好ましい。

次に、第二の発明の実施形態について説明する。第二の発明の一実施形態は、多孔質の隔壁によって仕切られた流体の流路となる複数のセルから構成され、流体が流入する流入端部と、流体が流出する流出端部と、外周面を含む外周部とを各部位として有するセラミックスハニカム構造体であり、単位体積（ $\text{cm}^3$ ）当りの気孔率が、セルの流路に垂直な断面の中心部から外周部の方向へと0.2%/mm以下の割合で漸減する構造を有してなることを特徴とするものである。以下、その詳細について説明する。

本実施形態のセラミックスハニカム構造体は、外周部のほうが、中心部に比して単位体積（ $\text{cm}^3$ ）当りの気孔率が低く、即ち、より緻密な微構造を有するものである。従って、全体的に気孔率を低減してなるセラミックスハニカム構造体に比して、その質量増加にともなう熱容量の増加、触媒担持性の低下等の不具合が発生し難いといった効果を奏する。

また、本実施形態のセラミックスハニカム構造体を、適当な保持容器、保持治具等に担持（キャニング）して用いる場合を想定する。この場合、保持容器、保持治具等に接触する外周部における単位体積（ $\text{cm}^3$ ）当りの気孔率は、中心部に比してより低いために十分なアイソスタティック強度を有しており、保持容器、保持治具等に確実に担持されるとともに、圧縮面圧の負荷による損傷等の不具合も生じ難いといった効果を奏する。ここで、本発明にいう「アイソスタティック強度」とは、自動車規格JASO規格M505-87に準拠した試験により破壊時の加圧圧力値で示される強度をいう。

なお、質量増加にともなう熱容量の増加や、触媒担持性の低下等の不具合をよ

り効果的に回避するといった観点からは、本実施形態のセラミックスハニカム構造体は、その単位体積 ( $\text{cm}^3$ ) 当りの気孔率が、セルの流路に垂直な断面の中心部から外周部の方向へと  $0.1\%/\text{mm}$  以下の割合で漸減する構造を有してなることが好ましい。

なお、第一及び第二の発明の実施形態のセラミックスハニカム構造体は、主として排ガス浄化用の触媒用担体等としての使用を想定すると、触媒担持性やアイソスタティック強度等の観点から、流入端部側の流路端面から、流路の内部方向に  $150\text{mm}$  までの範囲内における単位体積 ( $\text{cm}^3$ ) 当りの気孔率が、 $10\sim 50\%$  であることが好ましく、 $15\sim 45\%$  であることが更に好ましく、 $20\sim 40\%$  であることが特に好ましい。

また、第一及び第二の発明の実施形態のセラミックスハニカム構造体においては、隔壁の厚さについて特に制限はないが、圧力損失を低減しながら、軽量化及び熱容量の低減化により暖機時の浄化性能を向上させることができる点で、隔壁が薄いことが好ましく、具体的には、最低隔壁厚さが、 $0.030\sim 0.076\text{mm}$  であることが好ましく、 $0.030\sim 0.065\text{mm}$  であることが更に好ましい。また、第一及び第二の発明の実施形態のセラミックスハニカム構造体においては、特に最低隔壁厚さが  $0.050\text{mm}$  以下であっても、隔壁に変形等を生じる可能性が極めて低いものである。

第一及び第二の発明の実施形態においては、図5に示すように外周部側のセル隔壁2aを厚くすることも耐エロージョン性を向上させる点で好ましい。また、外周部側のセル隔壁2aを厚くすることによりアイソスタティック強度の向上が図られ、キャニング時の把持力を強くすることもできるため、キャニング性も向上する。ここでアイソスタティック強度とは自動車規格JASO規格M505-87に準拠した試験により破壊時の加圧圧力値で示される強度である。図5において、外壁4に最も近接して最外周セル8があり、最外周セル8から内方に2番目のセル9が連続している。最外周セルの隔壁厚さを $Tr_1$ で、また、最外周セル8から内方に2番目のセル9の隔壁厚さを $Tr_2$ で示す。図示はしないが、同様に5～15番目の範囲内のいずれかのセルの隔壁の厚さを $Tr_{5\sim 15}$ で表す。なお、セル隔壁2は、外周セル隔壁2aと、基本セル隔壁2bとに大別される。

第一及び第二の発明の実施形態においては、最外周セルを起点セル、起点セルより内方に位置する3～20番目の範囲内のいずれかのセルを終点セル、終点セルより内方に位置するセルを基本セルとした場合、起点セル及び終点セルの各々を構成する隔壁の厚さ ( $T_{r_1}$ 、 $T_{r_{3\sim 20}}$ ) と、基本セルを構成する隔壁の厚さ ( $T_c$ ) とが、 $1.10 \leq (T_{r_1}, T_{r_{3\sim 20}}) / T_c \leq 3.00$ 、の関係を満足することが好ましい。この値  $[(T_{r_1}, T_{r_{3\sim 20}}) / T_c]$  が、1.10未満であると、耐エロージョン性の向上に寄与せず、アイソスタティック強度の改善にも寄与しないためキャニング性の向上に寄与しない。また、3.00を超えると、熱容量及び圧力損失が増大する。また、1及び2番目のセルの隔壁厚さ ( $T_{r_1}$ 、 $T_{r_2}$ ) を特定の割合で厚くしても、耐エロージョン性やアイソスタティック強度の向上に寄与せず、21番目以降特に31番目以降のセルの隔壁厚さまでを特定の割合で厚くすると、圧力損失が増大するとともに、セラミックスハニカム構造体の質量が所定以上に増大することより、熱容量も増大し好ましくない。

また、第一及び第二の発明の実施形態においては、セル隔壁厚さ ( $T_{r_1}$ 、 $T_{r_{3\sim 20}}$ ) のそれぞれを、基本セル隔壁厚さ ( $T_c$ ) との間に、 $1.10 \leq (T_{r_1}, T_{r_{3\sim 20}}) / T_c \leq 2.50$ 、更には  $1.20 \leq (T_{r_1}, T_{r_{3\sim 20}}) / T_c \leq 1.60$  の関係を有するように更に限定した条件とすることが、熱容量や圧力損失を考慮したときに実用上好ましい。

第一及び第二の発明の実施形態のセラミックスハニカム構造体は、例えばコーディエライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、アルミニウムチタネート、ジルコニア、及び炭化珪素からなる群より選択される少なくとも1種のセラミックスにより構成される。

また、第一及び第二の発明の実施形態のセラミックスハニカム構造体の流路に垂直な断面形状としては、例えば円、楕円、長円、台形、三角形、四角形、六角形、又は左右非対称な異形形状を挙げることができる。中でも円、楕円、又は長円のうちのいずれであることが好ましい。

第一及び第二の発明の実施形態のセラミックスハニカム構造体のセルの、流路に垂直な断面形状としては、三角形以上の多角形状、例えば正方形、長方形、又は六角形等を挙げることができる。中でも三角形、四角形、又は六角形のうちの

いずれかであることが好ましい。

第一及び第二の発明の実施形態のセラミックスハニカム構造体の用途には特に限定はなく、各種フィルターや触媒担体などの各種用途に用いることができるが、自動車排気ガス浄化触媒用担体に用いることが特に好ましい。また、第一及び第二の発明の実施形態のセラミックスハニカム構造体は、図6に示すように触媒コンバーター容器11に組み込んで使用されることが好ましい。ここで、セラミックスハニカム構造体13は、触媒コンバーター容器11内において、その外周面でリング12により把持されて組み込まれている。リング12を構成する材質等には特に制限はないが、通常、金属メッシュ製のものが使用される。なお、触媒コンバーター容器11とセラミックスハニカム構造体13の外周面との間には、マット、クロス等の把持材14を介在させることが好ましい。

次に、本発明（第三の発明）の一実施形態について説明する。第三の発明の一実施形態は、これまで述べてきたような特性を有するセラミックスハニカム構造体の製造方法であり、セラミックス材料を主成分とした坯土を用いてハニカム構造を有する焼成前の乾燥体である基材を得、得られた基材に、Si、Ti、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を構造中に有する化合物を主成分とする強化剤を付着・含浸させた後、これを焼成することを特徴とするものである。以下、その詳細について説明する。

本実施形態では、1回の焼成により、基材の焼成と単位体積（ $\text{cm}^3$ ）当りの気孔率の漸増（漸減）の付与とを同時に行うため、生産性の向上及び低コスト化を達成することができる。また、得られるセラミックスハニカム構造体の気孔率の漸増（漸減）、即ち、強度向上に寄与する元素、具体的にはSi、Ti、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を構造中に有する化合物を主成分とする強化剤を用いる。ここで、基材を作製するに際して水溶性有機バインダーを用いた場合を想定すると、強化剤をハニカム構造の基材（焼成前の乾燥体）に付着・含浸させても、これらの化合物は疎水性であるために水溶性有機バインダーが溶解及び膨潤することがなく、セルよれ等の隔壁変形を生じることはない。従って、水溶性有機バインダーを坯土に含有させて基材を作製する工程を備えた製造方法に特に好ましく適用することができ、変形等の不具合のな

いセラミックスハニカム構造体を製造することができる。

更に、本実施形態では、強化剤として、前述の強度向上に寄与する元素を構造中に有する化合物を主成分とする強化剤を用いるため、このような元素が、その物理化学的性状において、基材の全体に渡って均一に配置されることとなる。このため、特に分散等の措置を講ずることなく、均一に強度向上のなされたセラミックスハニカム構造体を製造することができ、局所的なエロージョンの発生をほぼ回避することができる。また、このような強化剤を用いることにより、製品間で耐エロージョン性のバラツキがなく、耐エロージョン性に優れるセラミックスハニカム構造体を簡易な工程により安定して得ることができる。

次に、本発明（第四の発明）の一実施形態について説明する。第四の発明の一実施形態は、セラミックスハニカム構造体の製造方法であり、セラミックス材料を主成分とした坯土を用いてハニカム構造を有する焼成前の乾燥体である基材を得、得られた基材を焼成して焼成体を得、この焼成体に、Si、Ti、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を構造中に有する化合物を主成分とする強化剤を付着・含浸させた後、再焼成することを特徴とする。

即ち、前述した、基材（焼成前の乾燥体）に強化剤を付着・含浸させるのではなく、予め焼成した焼成体に対して強化剤を付着・含浸させ、再焼成を行うことにより、これまでに述べたような変形等の不具合が生じ難く、強度向上のなされたセラミックスハニカム構造体を製造することができる。更には、製品間で耐エロージョン性のバラツキがなく、耐エロージョン性に優れるセラミックスハニカム構造体を簡易な工程により安定して得ることができる。以下、各工程毎に具体的に説明する。

本発明の第三及び第四の発明の実施形態では、まず、セラミックス材料を主成分とする坯土を用いて、ハニカム構造を有する乾燥体である基材、具体的には、隔壁によってハニカム形状に仕切られた流体の流路となる複数のセルを有するハニカム構造の乾燥体である基材を成形する。

セラミックス材料について特に制限はなく、例えば、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、アルミナ、ジルコニア、ムライト、コーディエライト化原料、チタン酸アルミ

ニウム、及びサイアロンからなる群より選択される少なくとも1種を用いることができる。なお、セラミックス材料と強化剤の種類との関係については後述する。

また、第三及び第四の発明の実施形態においては、必要に応じて他の添加物を坯土に含有させてもよい。具体的には、水溶性有機バインダー、結晶成長助剤、分散剤、又は造孔剤等を含有させることができる。水溶性有機バインダーとしては、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、又はポリビニルアセタール等を挙げることができる。また、結晶成長助剤としては、例えば、マグネシア、シリカ、イットリア、又は酸化鉄等を挙げることができる。分散剤としては、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、又はポリアルコール等を挙げることができる。また、造孔剤としては、例えば、グラファイト、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、又はポリエチレンテレフタレート等を挙げることができる。なお、これら添加剤は、目的に応じて1種又は2種以上混合させて含有させることができる。

なお、坯土は通常の方法で作製すればよく、例えば、セラミックス材料に水溶性有機バインダー等の添加物を添加した原料に、水等を適当量混合し、必要に応じて他の添加物を加えた後、ニーダー、加圧ニーダー、真空土練機等で混練して得ることができる。

第三及び第四の発明の実施形態においては、ハニカム構造を有する基材を成形するための成形方法についても特に制限はないが、量産性に優れる点で、押出成形が好ましく、例えば、ラム式押出成形装置、又は二軸スクリー式連続押出成形装置等の押出成形装置を用いて、押出成形することが好ましい。

また、セルを形成する隔壁の厚さについても特に制限はなく、例えば、隔壁の厚さを0.05 mm以下の薄壁としても物理的強度に優れたセラミックスハニカム構造体とすることができる。

第三及び第四の発明の実施形態では、焼成前の乾燥体である基材（未焼成体）の段階、又は焼成後の焼成体の段階で以下に示す所定の強化剤を付着・含浸させる。なお、第三及び第四の発明の実施形態では、いずれの段階においても同様の

強化剤を用いることができる。従って、以下に焼成前の乾燥体である基材に強化剤を付着・含浸させる場合について説明するが、焼成体に強化剤を付着・含浸させる場合も同様である。

強化剤としては、基材に付着・含浸した際に基材を構成するセラミックス材料の融点を低下させる、又は基材の細孔内に進入して細孔の容積を減少させる等により基材を緻密化し、得られるセラミックスハニカム構造体の強度向上に寄与する元素を構造中に有する化合物を主成分とするものを用いる。このような元素として、具体的にはSi、Ti、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を挙げることができる。なお、このような強化剤の主成分となる化合物は、燃焼により無機酸化物を生成するものであることが好ましい。

強化剤の主成分となる化合物のうち、Siを構造中に有する化合物としては、シロキサン結合を有する有機化合物等が好ましく、例えば、シリコンオイル、シリコンワニス、シリケートアルコキシオリゴマー、又はこれらの混合物等が好ましい。なお、Siを構造中に有する化合物として、シリカ(SiO<sub>2</sub>)を使うこともできるが、シリカ(SiO<sub>2</sub>)そのものは液状ではないため、これを用いるに際しては分散媒に分散させる必要がある。

前述のシリコンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル、カルピノール変性シリコンオイル、メタクリル変性シリコンオイル、メルカプト変性シリコンオイル、フェノール変性シリコンオイル、片末端反応性シリコンオイル、異種官能基変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、メチルスチリル変性シリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、又は高級脂肪酸エステル変性シリコンオイル等を挙げることができる。

また、強化剤の主成分となる化合物のうち、Ti及び/又はAlを構造中に有する化合物としては、例えば、アセトアルコキシアリミニウムジイソプロピレート等のアルミネートアルコキシオリゴマー、又は、カップリング剤として用いられるチタネートアルコキシオリゴマー等が好ましい。

更に、強化剤の主成分となる化合物のうち、Mgを構造中に有する化合物としては、例えば、マグネシア(MgO)を使うこともできるが、マグネシア(MgO)そのものは液状ではないため、これを用いるに際しては分散媒に分散させる必要がある。

第三及び第四の発明の実施形態においては、前述の各種化合物を、1種単独で、又は2種以上混合して強化剤を調製すればよいが、特に、2種以上混合して強化剤を調製することが好ましい。2種以上混合して強化剤を調製する場合には、種々の粘性を有する化合物を選択、混合することができるため、強化剤の粘度を任意に調整することができ、得られた強化剤を基材に均一に付着・含浸することが容易となる。また、任意に化合物を選択、混合することにより、所望の耐熱衝撃性を確保しながら、強化度合いをコントロールすることができ、隔壁厚さ等に応じて、所望の耐エロージョン性を付与することができる。具体的には、ジメチルシリコーンオイルに、シリケートアルコキシオリゴマー、又はメチルハイドロジェンシリコーンオイルを混合して調製した強化剤を用いることが好ましい。

また、このような強化剤では、シリケートアルコキシオリゴマー(SAO)、又はメチルハイドロジェンシリコーンオイル(MHSO)と、ジメチルシリコーンオイル(DMSO)との混合比率(SAO又はMHSO/DMSO)が、10/90~75/25(質量比)であることが好ましく、15/85~50/50(質量比)であることがより好ましく、20/80~50/50(質量比)であることが更に好ましく、25/75~50/50(質量比)であることが特に好ましい。混合比率がこの範囲であれば、所望の耐熱衝撃性を確保しながら、耐エロージョン性に優れるハニカム構造体を得ることができる。

また、第三及び第四の発明の実施形態において用いる強化剤は、前述したシリコーンオイル等の化合物を、トルエン若しくはキシレン等の芳香族炭化水素、石油エーテル若しくはケロシン等の脂肪族炭化水素、灯油若しくは軽油等の石油系炭化水素、イソプロピルアルコール、ラウリルアルコール、若しくはブタノール等のアルコール類、又は揮発性シリコーンオイル等の1種又は2種以上を含む希釈剤により希釈したものであってもよい。このような希釈剤を用いることで、強化の度合いを任意にコントロールすることができ、しかも、強化剤の粘度を任意



に調整することができるため、得られた強化剤を基材に均一に付着・含浸することが容易となる。

第三及び第四の発明の実施形態において用いる強化剤は、その絶対粘度が $1 \sim 10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、 $10 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが更に好ましい。一般的に、低粘度の化合物は重合度が小さく、揮発し易い傾向があり、粘度が $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満であると、隔壁に付着・含浸して焼成した際に、 $\text{CO}_2$ の発生、及び $\text{H}_2\text{O}$ の蒸発と同時に、強化剤中に存在する $\text{Si}$ 等の有効成分も揮発してしまい、強度付与が困難になる。一方、粘度が $10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を超えると、強化剤を基材に均一の厚さで付着・含浸し難くなる。

また、第三及び第四の発明の実施形態において用いる強化剤の主成分となる化合物は、セラミックス原料の種類毎に適当なものを選択することが好ましい。例えば、コーディエライト化原料を主成分とする坯土に対しては、 $\text{Si}$ を構造中に有する化合物、具体的にはシリコンオイル等を主成分とする強化剤を用いることが好ましい。

基材に前述の強化剤を付着・含浸させるには、液状又はスラリー状に調製した強化剤を含浸させればよい。具体的に、単位体積 ( $\text{cm}^3$ ) 当りの気孔率が、流入端部側から流出端部側へと漸増しているセラミックスハニカム構造体を製造するためには、十分量の強化剤を用意し、この中に基材の全体を浸漬することによって、強化剤を付着・含浸した後、流出端部側から圧縮空気を吹き込み、付着する強化剤量を流入端部側に向かって漸増させればよい。なお、スプレー塗布によって強化剤を基材に塗布した後、流出端部側から圧縮空気を吹き込み、付着する強化剤量を流入端部側に向かって漸増させてもよい。

また、単位体積 ( $\text{cm}^3$ ) 当りの気孔率が、セルの流路方向に直交する断面の中心部から外周部の方向へと漸減しているセラミックスハニカム構造体を製造するためには、基材に前述の強化剤を付着・含浸させればよく、液状又はスラリー状に調製した強化剤を含浸させればよい。即ち、単位体積 ( $\text{cm}^3$ ) 当りの気孔率が、セルの流路方向に直交する断面の中心部から外周部の方向へと漸減しているセラミックスハニカム構造体を製造するためには、十分量の強化剤を用意し、この中に基材の全体を浸漬することによって、強化剤を付着・含浸した後、流入

端部側又は流出端部側から圧縮空気等を吹き込み、過剰に付着した強化剤を圧縮空気等により除去すればよい。具体的には、セルの流路方向に直交する断面の中心部から外周部の方向へと、吹き込む圧縮空気の圧力を徐々に小さくする、吹き込み空気量を少なくする、吹き込み時間を短くすること等により、製造することができる。

また、セルの流路方向に直交する断面の中心部から外周部の方向へと、その濃度を徐々に濃くした強化剤を段階的に付着・含浸する方法によっても、流路方向に直交する断面の中心部から外周部の方向へと、単位体積 ( $\text{cm}^3$ ) 当りの気孔率が漸減しているセラミックスハニカム構造体を製造することができる。

次に、強化剤を付着・含浸させた基材を焼成する。なお、焼成に先立って、基材及び強化剤を予め乾燥しておくことが好ましい。乾燥方法としては送風乾燥、熱風乾燥、又はマイクロ波乾燥等を挙げることができる。焼成条件については、基材及び強化剤の種類により適宜所望の条件を選択することが好ましい。例えば、基材がコーディエライト化材料を主成分とするものであり、強化剤がシリコンオイル等の Si を構造中に有する化合物を主成分とするものである場合は、 $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$  で焼成すればよい。

一方、焼成後の焼成体の段階で強化剤を付着・含浸させる場合の焼成条件は常法に従えばよく、基材の種類により適宜所望の条件を選択すればよい。例えば、基材がコーディエライト化材料を主成分とするものである場合は、 $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$  で焼成すればよい。また、焼成体に強化剤を付着・含浸させた後に再焼成する際の再焼成条件は、前述したような、基材に強化剤を付着・含浸させた場合の焼成条件に従えばよい。具体的には、再焼成に先立って強化剤を予め乾燥しておくことが好ましく、また、基材及び強化剤の種類により適宜所望の焼成条件を選択することが好ましい。

以上の各工程を経由することにより、その流入端部に存在する隔壁が優れた耐エロージョン性を有するとともに、キャニング時の耐圧縮強度（アイソスタティック強度）が高いセラミックスハニカム構造体を、製品間の特性にバラツキなく、簡便に製造することができる。また、このように製造されたセラミックスハニカム構造体は、単位体積 ( $\text{cm}^3$ ) 当りの気孔率が、流入端部側から流出端部側

へと漸増している、又は、単位体積 ( $\text{cm}^3$ ) 当りの気孔率が、セルの流路方向に直交する断面の中心部から外周部の方向へと漸減しているものである。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

以下に示す操作手順により、隔壁厚さ  $50\text{ }\mu\text{m}$ 、直径  $100\text{ mm}$ 、高さ  $100\text{ mm}$  で、四角セルを  $140\text{ セル}/\text{cm}^2$  の密度で有する、開口率  $88\%$  の円柱状のセラミックスハニカム構造体 (実施例 1～13、比較例 1～4) を製造した。なお、製造したセラミックスハニカム構造体は、全て触媒なし (未担持品) である。

#### (実施例 1～10)

コーディエライト化原料からなるセラミックス原料  $100$  質量部に対して、メチルセルローズ  $8$  質量部、ラウリン酸カリ石鹼  $0.5$  質量部、ポリエーテル  $2$  質量部、水  $28$  質量部を混合したものを、連続押出し成形機に投入し、ハニカム構造の基材 (未焼成体) を作製した。

次に、得られた基材を、表 1 に示す強化剤に全含浸することにより、基材の全体に強化剤を付着・含浸させた。次いで、流出端部側から圧縮空気を吹き込み、付着する強化剤量を流入端部側に向かって漸増させるとともに、過剰に付着した強化剤を排除した後、 $1400^\circ\text{C}$ 、 $4$  時間焼成してセラミックスハニカム構造体を製造した (実施例 1～10)。

#### (実施例 11)

分散媒としての灯油に、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 粉末を  $5$  質量% 分散させて得られた分散液の  $100$  質量部に対して、 $0.5$  質量部の分散剤 (ポリオキシアルキレン基高分子/日本油脂株式会社製、マリアリム AKM-0531) を添加して調製した強化剤を用いること以外は、前述の実施例 1～10 と同様の操作によりセラミックスハニカム構造体を製造した (実施例 11)。

#### (実施例 12)

ハニカム構造の基材 (未焼成体) を強化剤に全含浸する前に、 $1400^\circ\text{C}$ 、 $4$  時間焼成し、得られた焼成体を表 1 に示す強化剤に全含浸すること以外は、前述の実施例 1～10 と同様の操作によりセラミックスハニカム構造体を製造した (

実施例 1 2)。

(実施例 1 3)

流路端部側から圧縮空気を吹き込むに際して、内周部と外周部のエアブロー圧力差を発生させることにより、付着する強化剤量をセルの流路方向に直交する断面の中心部から外周部の方向へと漸増させ、過剰に付着した強化剤を排除すること以外は、前述の実施例 1 ～ 1 0 と同様の操作によりセラミックスハニカム構造体を製造した (実施例 1 3)。

(比較例 1)

強化剤に全含浸しない (強化剤による処理無し) こと以外は、前述の実施例 1 ～ 1 0 と同様の操作により円柱状のセラミックスハニカム構造体を製造した (比較例 1)。

(比較例 2)

ハニカム構造の基材 (未焼成体) を強化剤に全含浸することに代えて、基材 (未焼成体) を、その開口端面から 5 mm の深さまで強化剤に含浸して、流入端部付近に存在する隔壁に強化剤を付着・含浸させること以外は、前述の実施例 1 1 と同様の操作により円柱状のセラミックスハニカム構造体を製造した (比較例 2)。

(比較例 3)

前述の比較例 1 と同様の操作によりセラミックスハニカム構造体を製造した (比較例 3)。

(比較例 4)

流路端部側から圧縮空気を吹き込むに際して、内周部と外周部のエアブロー圧力差を極端に大きく発生させること、具体的には、内周部から外周部に進むに従って、エアブロー圧力を大幅に増加すること以外は、前述の実施例 1 3 と同様の操作によりセラミックスハニカム構造体を製造した (比較例 4)。

製造した各セラミックスハニカム構造体 (実施例 1 ～ 1 3、比較例 1 ～ 4) について、以下に示す方法に従って各物性値を測定し、各々の特性を評価した。結果を表 1、2 に示す。また、実施例 3、比較例 1 及び 2 のセラミックスハニカム構造体について、各々のサンプル採取部位 (mm) における気孔率 (%) を表 3

に、また、各々のサンプル採取部位 (mm) に対して気孔率 (%) をプロットしたグラフを図 3 に示す。

### 1. 気孔率

(1) 図 1 は、セラミックスハニカム構造体のサンプル採取部位 (A～E) を説明する、側面から見た模式図であり、図 2 は、サンプル採取部位 (F～J) を説明する、セルの流路方向に直交する断面の模式図である。図 1、2 に示すように、測定試料となるセラミックスハニカム構造体 1 のサンプル採取部位 A～J の各箇所を所定の長さ (A～E : 厚み 5 mm、F～J : 幅 10 mm) で切り出した (A : 2.5 mm (流入端部側から 0～5 mm の位置)、B : 25 mm (流入端部側から 22.5～27.5 mm の位置)、C : 50 mm (流入端部側から 47.5～52.5 mm の位置)、D : 75 mm (流入端部側から 72.5～77.5 mm の位置)、E : 97.5 mm (流入端部側から 95～100 mm の位置)、F : 5 mm (セルの流路方向に直交する断面の中心部から 0～10 mm の位置)、G : 15 mm (セルの流路方向に直交する断面の中心部から 10～20 mm の位置)、H : 25 mm (セルの流路方向に直交する断面の中心部から 20～30 mm の位置)、I : 35 mm (セルの流路方向に直交する断面の中心部から 30～40 mm の位置)、J : 45 mm (セルの流路方向に直交する断面の中心部から 40～50 mm の位置))。なお、図 1 においては、流入端部側の最端部を 0、流出端部の最端部側を 100 mm の位置とした。また、図 2 においては、流出端部側から見た中心部を 0、外周面を 50 mm の位置とした。

(2) 切り出した測定試料を 150℃ で 2 時間乾燥後、容器に入れ装置にセットした。

(3) 容器内に水銀を注入し規定の細孔径に相当する圧力を加え、測定試料に吸収された水銀容積を求めた。

(4) 細孔分布は圧力と吸収された水銀容積から計算し求めた。

(5) 細孔容積は 68.6 MPa (700 kgf/cm<sup>2</sup>) の圧力を加え吸収された水銀容積から計算し求めた。

(6) 気孔率は、総細孔容積より、以下の式で求めた。

$$\text{気孔率 (\%)} = \text{総細孔容積 (1 g 当り)} \times 100 / (\text{総細孔容積 (1 g 当り)})$$

) + 1 / 2. 5 2)

## 2. 耐エロージョン性

セラミックスハニカム構造体を直列4気筒、排気量1.8リットルのガソリンエンジンの排気ポートに、セラミックスハニカム構造体が把持、收容された金属キャンを接続した。即ち、サンプルをエンジンの直近に配置した。次に図7に示される条件でエンジンを運転し、回転数が6000rpmとなったところで砥粒（炭化珪素、GC320、平均粒径50 $\mu$ m）を0.1g投入した。更に図7に示される条件でエンジンの運転を続け130秒を1サイクルとして、2サイクルに1回砥粒を投入しこれを連続的に繰り返した。合計の砥粒投入量を約2g~16g程度まで変えて数回の試験を行い、その結果から砥粒投入量が10gのときのセラミックスハニカム構造体のエロージョン量（風蝕体積）を算出した。

エロージョン量は、図8に示すように、セラミックスハニカム構造体1のエロージョン量を測定する側の加工端面にゴムシートを巻きつけ、その中に直径1.5mmのセラミックス製ビーズ20を約3mmの高さで敷き詰めた後回収してビーズ体積を測定して、エロージョン試験後のビーズ体積と試験前のビーズ体積との差を求め、これを3回行った平均値をエロージョン量とした。また、評価は、各実施例及び各比較例で得られたセラミックスハニカム構造体3個について行い、エロージョン発生量が全て3ccを超えた場合を実用に耐え得ないものとして×、全て2~3ccの場合を○、全て2cc未満の場合を◎と評価した。

## 3. アイソスタティック強度

自動車規格JASO規格M505-87に準拠した試験を実施することにより破壊時の加圧圧力値を測定し、この値をアイソスタティック強度（kg/cm<sup>2</sup>）とした。

## 4. 耐熱衝撃性

電気炉により、セラミックスハニカム構造体を所定の温度まで加熱した後、20℃の室温雰囲気に取り出し、取り出し直後の高温の状態、及び冷風による冷却後（20℃）の状態の両状態において、熱衝撃によるクラック等の欠陥が発生しているかを目視観察した。観察により欠陥発生が認められない場合は加熱温度を更に上昇させて、欠陥が発生する温度まで試験を繰り返し、欠陥発生が認められ

た限界温度を見極め、耐熱衝撃性を評価した。

(表1)

(表 1)

	強化剤で 処理する ハニカム 構造物	強化剤 種類	混合比率 (質量比)	強化剤 の付着・ 含浸方法	気孔率 (%)					耐エロージオン性 (n3)	アイソスタ ティック強度 (n5) (kg/cm <sup>2</sup> )		耐熱 衝撃性 (n5) (限界温度 (℃))	
					サンプル採取部位						評価	測定値		平均値
					A	B	C	D	E					
実施例1	未焼成体*1	DMSO*2	100	全含浸	24	24.5	25.5	26.5	27	2.2~2.5	○	21~26	23	800
実施例2	未焼成体*1	MHSO*4 / DMSO*3	10/90	全含浸	24	25	25.5	26	26.5	2.0~2.4	○	23~24	23	800
実施例3	未焼成体*1	MHSO*4 / DMSO*3	20/80	全含浸	20	21.5	23	24	25	1.2~1.5	◎	22~26	25	800
実施例4	未焼成体*1	MHSO*4 / DMSO*3	50/50	全含浸	12.5	14	15.5	17	19	0.3~0.6	◎	29~31	30	780
実施例5	未焼成体*1	MHSO*4 / 灯油*6	10/90	全含浸	24	25	26	26.5	27	2.1~2.3	○	21~24	22	800
実施例6	未焼成体*1	MHSO*4 / 灯油*6	20/80	全含浸	20.5	21.5	23	24	24.5	1.3~1.8	◎	23~29	26	800
実施例7	未焼成体*1	MHSO*4 / 灯油*6	50/50	全含浸	13	14.5	15.5	17	18.5	0.4~0.7	◎	30~33	32	790
実施例8	未焼成体*1	SAO*5 / DMSO*3	10/90	全含浸	25	25.5	26	26.5	26.5	2.5~2.9	○	21~24	22	800
実施例9	未焼成体*1	SAO*5 / DMSO*3	20/80	全含浸	22.5	23.5	24.5	25.5	27	2.0~2.5	◎	22~27	24	800
実施例10	未焼成体*1	SAO*5 / DMSO*3	50/50	全含浸	17	18.5	19.5	21	22.5	0.7~1.2	◎	23~27	26	800
実施例11	未焼成体*1	SiO <sub>2</sub> 粉末 / 灯油*6	5/95	全含浸	19	21	23	24.5	25	1.1~1.7	◎	22~26	23	780
実施例12	焼成体	MHSO*4 / DMSO*3	20/80	全含浸	20	21.5	22.5	23.5	25	1.2~1.6	◎	23~26	25	800
比較例1	—	なし	—	—	27.5	28	27.5	27.5	28	4.2~5.1	×	18~23	20	800
比較例2	未焼成体*1	SiO <sub>2</sub> 粉末 / 灯油*6	5/95	端面5mm 浸漬	20	27	28	27.5	28	1.6~2.2	○	17~23	20	690

\*1 焼成前の乾膜体  
 \*2 ジメチルシリコーンオイル (信越化学工業株式会社製、商品名: KF96-100CS、絶対粘度: 約100mPa·s)  
 \*3 ジメチルシリコーンオイル (信越化学工業株式会社製、商品名: KF96L-0.65CS、絶対粘度: 0.65mPa·s)  
 \*4 シリケートハートコロエンシオリゴマー (信越化学工業株式会社製、商品名: KF99、絶対粘度: 20mPa·s)  
 \*5 メチルケートハートコロエンシオリゴマー (信越化学工業株式会社製、商品名: KR-500、絶対粘度: 20mPa·s)  
 \*6 石油系炭化水素 (日石三菱株式会社製、商品名: 灯油ノックリセブオイルF8混合油 (主成分: 灯油))



(表 2)

	強化剤で処理 するハニカム 構造体	強化剤		気孔率 (%)						耐エロージョン性 (n3)		アイソスタ ティック強度 (n5) (kg/cm <sup>2</sup> )		耐熱衝撃性 (n5)  (限界温度 (°C) )
		種類	混合比率 (質量比)	サンプル採取部位						エロージョン 発生量(cc)	評価	測定値	平均値	
				F	G	H	I	J						
実施例13	未焼成体*1	MHSO*2 /DMSO*3	20/80	25.0	23.5	22.0	21.0	20.0	1.6~2.0	○	24~27	26	800	
比較例3	—	なし	—	27.5	27.5	27.5	28.0	28.0	4.2~5.1	×	18~23	20	800	
比較例4	未焼成体*1	MHSO*2 /DMSO*3	50/50	25.0	23.0	21.0	18.0	15.0	0.5~1.2	◎	23~30	27	680	

\*1 焼成前の乾燥体

\*2 メチルハイドロジェンシリコーンオイル (信越化学工業株式会社製、商品名: KF999、絶対粘度:  $20 mPa \cdot s$ )\*3 ジメチルシリコーンオイル (信越化学工業株式会社製、商品名: KF96L-0.65CS、絶対粘度:  $0.65 mPa \cdot s$ )

(表 3)

	気孔率 (%)				
	サンプル採取部位 (mm)				
	2.5	25	50	75	97.5
実施例3	20	21.5	23	24	25
比較例1	27.5	28	27.5	27.5	28
比較例2	20	27	28	27.5	28

(評価)

表 1 に示す結果から明らかな通り、実施例 1 ～ 1 2 のセラミックスハニカム構造体は、比較例 1 のセラミックスハニカム構造体に比して耐エロージョン性、及びアイソスタティック強度が向上していることが、比較例 2 のセラミックスハニカム構造体に比してアイソスタティック強度及び耐熱衝撃性が向上していることが判明した。実施例 1 ～ 1 2 のセラミックスハニカム構造体が比較例 1 のセラミックスハニカム構造体に比して耐エロージョン性に優れるのは、流入端部 (A) の気孔率が、流出端部 (E) の気孔率に比して低いこと、及び流入端部 (A) の気孔率が、実施例 1 ～ 1 2 の 25 % 以下であるのに対し、比較例 1 は 27.5 % と高く、排ガスが当る部分の気孔率が低いこと等をその理由として挙げることができる。

また、実施例 1 ～ 1 2 のセラミックスハニカム構造体が比較例 1、2 のセラミックスハニカム構造体に比してアイソスタティック強度に優れるのは、ハニカム構造体全体が僅かではあるものの低気孔率であるといった傾向を示すこと、具体的には、実施例 1 ～ 1 2 のセラミックスハニカム構造体全体の気孔率の平均が 26 % 未満であるのに対し、比較例 1、2 のセラミックスハニカム構造体全体の気孔率の平均は 26 % 以上であり、更に、気孔率 26 % 以上の部分の占有割合が多いことにも起因すると考えられる。更に、実施例 1 ～ 1 2 のセラミックスハニカム構造体が比較例 2 のセラミックスハニカム構造体に比して耐熱衝撃性に優れるのは、例えば、比較例 2 のセラミックスハニカム構造体の、サンプル採取部位 (A) ～ (B) 間における、単位体積 ( $\text{cm}^3$ ) 当りの気孔率漸増割合は 0.28 %/mm であるのに対し、実施例 1 1 のセラミックスハニカム構造体の、サンプル採取部位 (A) ～ (B) 間における、単位体積 ( $\text{cm}^3$ ) 当りの気孔率漸増割

合は0.08%/mmと穏やかに変化していることから明らかなように、ハニカム構造体の中でその気孔率が大きく変化する部位がなく、熱膨張係数等の特性に急激な変化がないためであると考えられる。また、表3及び図3に示す結果からも明らかな通り、流入端部(A)から流出端部(E)の方向へと気孔率が緩やかに漸増していることに起因して、発生熱応力及び製造時の残留応力が小さくなったためであると考えられる。

また、表2に示す結果から明らかな通り、実施例13のセラミックスハニカム構造体は、比較例3のセラミックスハニカム構造体に比して耐エロージョン性、及びアイソスタティック強度が向上していることが判明した。実施例13のセラミックスハニカム構造体が比較例3のセラミックスハニカム構造体に比して耐エロージョン性に優れるのは、実施例13のセラミックスハニカム構造体は実施例1～12のセラミックスハニカム構造体と同様、強化剤に一度全含浸して製造していることに起因して、比較例3のセラミックスハニカム構造体に比して、その流入端部の気孔率が低いためであると考えられる。実施例13のセラミックスハニカム構造体が比較例3のセラミックスハニカム構造体に比してアイソスタティック強度に優れるのは、外周部(J)の気孔率が、中心部(F)の気孔率に比して低いためであると考えられる。更に、実施例13のセラミックスハニカム構造体は、比較例3のセラミックスハニカム構造体に比して、その耐熱衝撃性が低下することはなかった。これは、中心部(F)から外周部(J)の方向へと気孔率が緩やかに漸減していることから、発生熱応力及び製造時の残留応力が増加しなかったためであると考えられる。

また、比較例4を実施例13と比較した場合、比較例4は耐エロージョン性及びアイソスタティック強度が実施例13と同等、又はそれ以上の特性を示しているが、耐熱衝撃性が極めて劣っていることが判明した。これは、中心部(F)から外周部(J)の方向への単位体積( $\text{cm}^3$ )当り気孔率の漸減割合が、実施例13に比して大きいためであると考えられる。

#### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明のセラミックスハニカム構造体は、単位体積(c

m') 当りの気孔率が、流入端部側から流出端部側へと所定の割合以下で漸増する構造を有してなるために、優れた耐エロージョン性とアイソスタティック強度及び耐熱衝撃性とを有する。

また、本発明のセラミックスハニカム構造体の製造方法によれば、所定の坯土を用いて得られたハニカム構造を有する基材（焼成前の乾燥体）又は焼成体に、所定の強化剤を付着・含浸させた後、焼成（又は再焼成）するため、隔壁等に変形等の不具合が生じ難く、個体間における物理的特性等にバラツキの少ない製造方法が提供される。

## 請 求 の 範 囲

1. 多孔質の隔壁によって仕切られた流体の流路となる複数のセルから構成され、前記流体が流入する流入端部と、前記流体が流出する流出端部と、外周面を含む外周部とを各部位として有するセラミックスハニカム構造体であって、  
単位体積 ( $\text{cm}^3$ ) 当りの気孔率が、前記流入端部側から前記流出端部側へと  $0.2\%/\text{mm}$  以下の割合で漸増する構造を有してなることを特徴とするセラミックスハニカム構造体。
2. 前記単位体積 ( $\text{cm}^3$ ) 当りの気孔率が、前記流入端部側から前記流出端部側へと  $0.1\%/\text{mm}$  以下の割合で漸増する構造を有してなる請求項 1 に記載のセラミックスハニカム構造体。
3. 多孔質の隔壁によって仕切られた流体の流路となる複数のセルから構成され、前記流体が流入する流入端部と、前記流体が流出する流出端部と、外周面を含む外周部とを各部位として有するセラミックスハニカム構造体であって、  
単位体積 ( $\text{cm}^3$ ) 当りの気孔率が、前記セルの流路に垂直な断面の中心部から外周部の方向へと  $0.2\%/\text{mm}$  以下の割合で漸減する構造を有してなることを特徴とするセラミックスハニカム構造体。
4. 前記単位体積 ( $\text{cm}^3$ ) 当りの気孔率が、前記セルの流路に垂直な断面の中心部から外周部の方向へと  $0.1\%/\text{mm}$  以下の割合で漸減する構造を有してなる請求項 3 に記載のセラミックスハニカム構造体。
5. 前記流入端部側の流路端面から、前記流路の内部方向に  $150\text{mm}$  までの範囲内における前記単位体積 ( $\text{cm}^3$ ) 当りの気孔率が、 $10\sim 50\%$  である請求項 1～4 のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体。
6. 前記隔壁の最低隔壁厚さが、 $0.030\sim 0.076\text{mm}$  である請求項 1～5 のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体。
7. コーディエライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、アルミニウムチタネート、ジルコニア及び炭化珪素からなる群より選択される少なくとも 1 種のセラミックスにより構成される請求項 1～6 のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体。
8. 前記流路に垂直な断面形状が、円、楕円、長円、台形、三角形、四角形、

六角形、又は左右非対称な異形形状である請求項 1～7 のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体。

9. 前記セルの、前記流路に垂直な断面形状が、三角形、四角形、又は六角形である請求項 1～8 のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体。

10. 自動車排気ガス浄化触媒用担体に用いられる請求項 1～9 のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体。

11. 前記隔壁に触媒成分が担持され、前記外壁の外周面で把持されることにより、触媒コンバーターに組み込まれる請求項 1～10 のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体。

12. セラミックス材料を主成分とした坯土を用いてハニカム構造を有する乾燥体である基材を得、前記基材に、Si、Ti、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を構造中に有する化合物を主成分とする強化剤を付着・含浸させた後、焼成することを特徴とするセラミックスハニカム構造体の製造方法。

13. セラミックス材料を主成分とした坯土を用いてハニカム構造を有する乾燥体である基材を得、前記基材を焼成して焼成体を得、前記焼成体に、Si、Ti、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を構造中に有する化合物を主成分とする強化剤を付着・含浸させた後、再焼成することを特徴とするセラミックスハニカム構造体の製造方法。

14. 前記化合物が、燃焼することにより無機酸化物を生成するものである請求項 12又は13に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

15. 前記化合物が、シロキサン結合を有するものである請求項 12～14 のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

16. 前記化合物が、シリコンオイル、シリコンワニス、アルコキシオリゴマー、又はこれらの混合物である請求項 12～15 のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

17. 前記強化剤の絶対粘度が1～10000 mPa・sである請求項 12～16 のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

18. 前記セラミックス材料がコーディエライト化原料である請求項 12～1

7のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

19. 前記坯土が水溶性有機バインダーを含有する請求項12～18のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

20. 前記水溶性有機バインダーが、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、及びポリビニルアセタールからなる群より選択される少なくとも1種の水溶性化合物からなる請求項19に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

1/6

図1

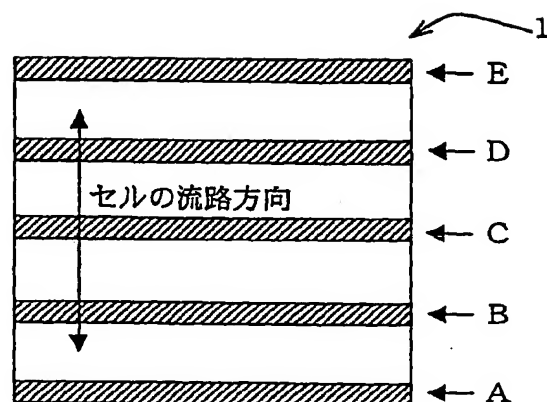
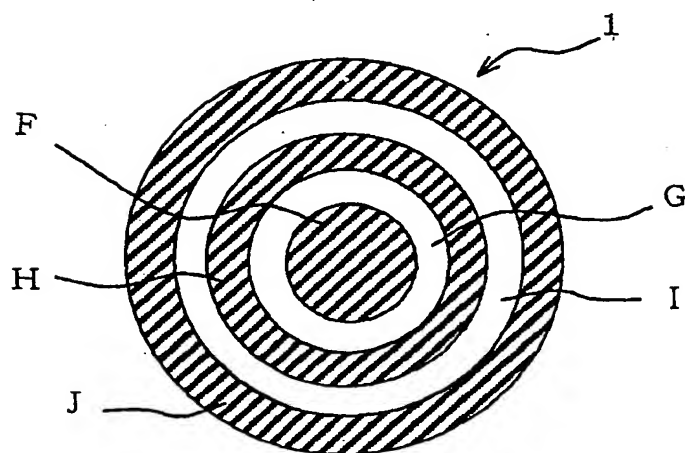


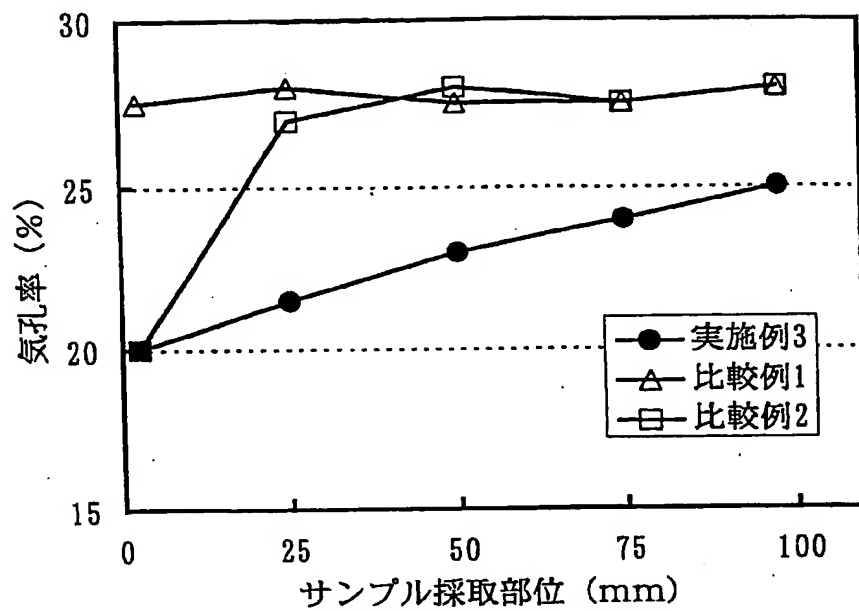
図2





2/6

図3



3/6

図4(a)

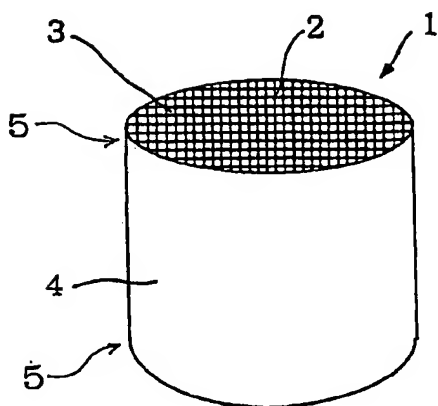


図4(b)

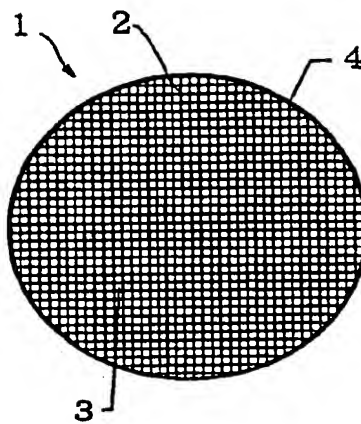
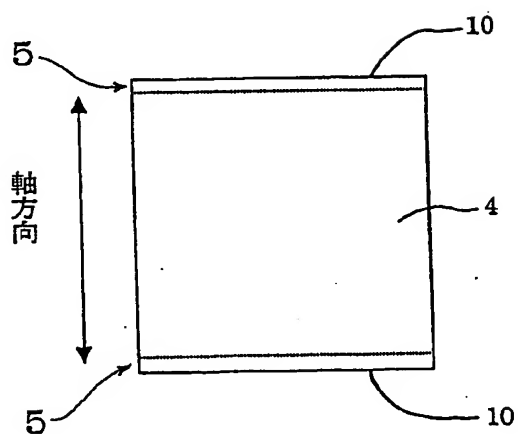


図4(c)



4/6

図5

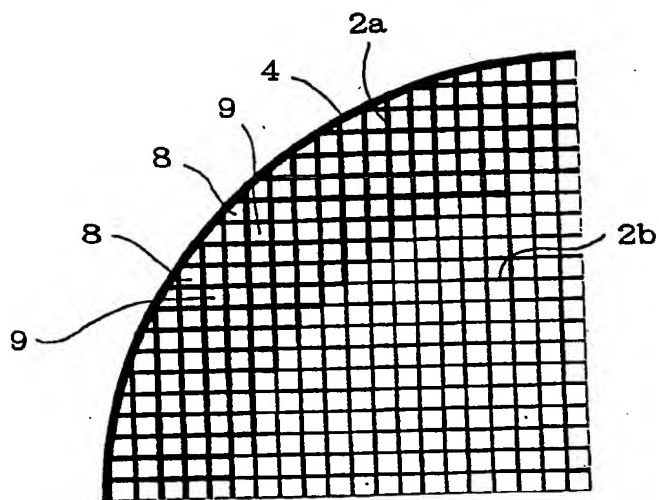
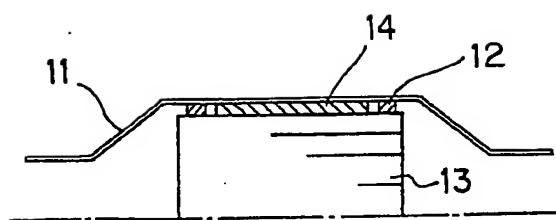
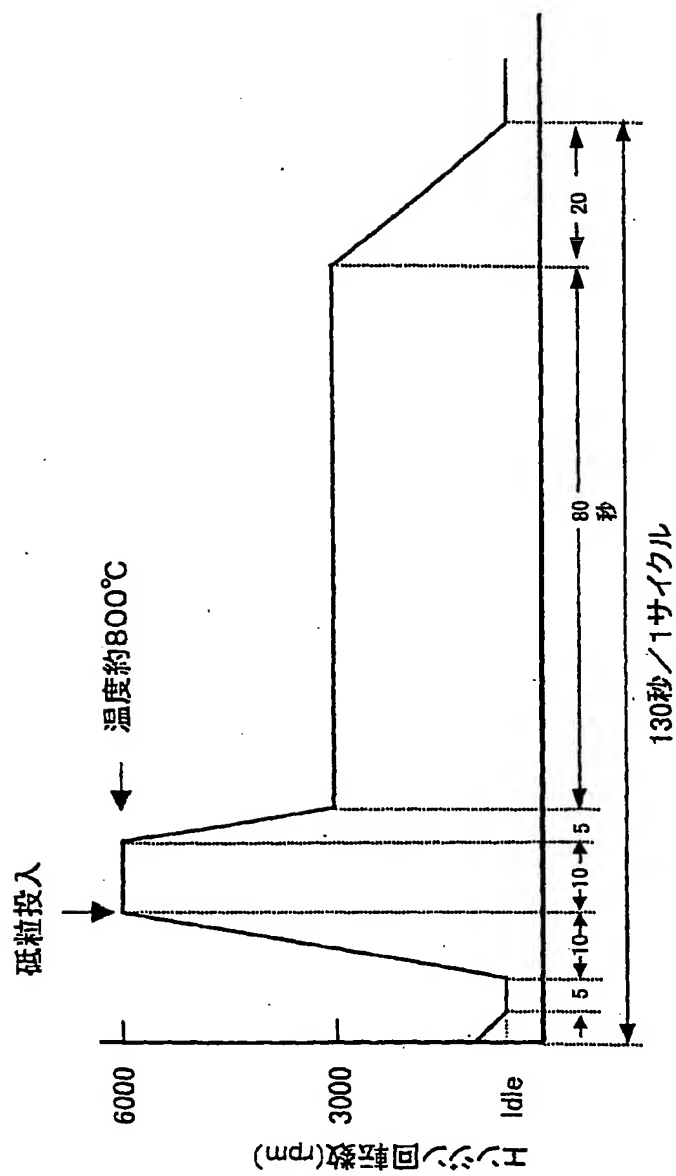


図6



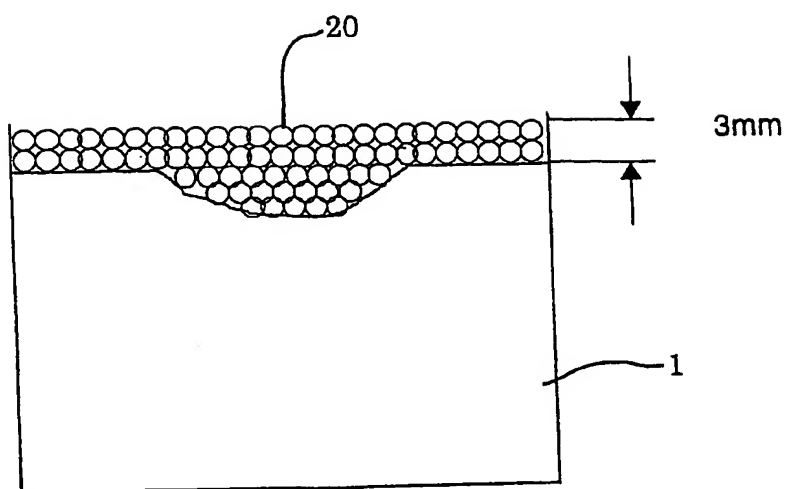
5/6

図7



6/6

図8



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04622

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J35/04, B01D53/86, B28B11/04, C04B41/87, F01N3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94, F01N3/00-3/02,  
F01N3/04-3/38, F01N9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2001/3728 A1 (ITO, Keiji), 14 June, 2001 (14.06.01), Claims 1, 4, 8, 10; Par. Nos. [0002], [0019], [0025] to [0027], [0032]; examples & JP 2001-162177 A Claims 1, 4, 8, 10; Par. Nos. [0001], [0015], [0021] to [0023], [0027]; mode examples	3-10, 12-20 11, 19, 20
X Y	US 6242072 B1 (DENSO CORP.), 05 June, 2001 (05.06.01), Claims 2 to 4, 7, 8; column 1, lines 6 to 9; column 2, lines 2 to 5; column 3, lines 39 to 52; column 4, lines 13 to 32; embodiments & JP 2000-51710 A Claims 1 to 3, 6, 8, 11, 12; Par. Nos. [0001], [0009], [0023], [0024], [0027], [0028]; mode examples	1, 2, 5-10, 12-18 11, 19, 20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
07 July, 2003 (07.07.03)Date of mailing of the international search report  
22 July, 2003 (22.07.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04622

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-31465 A (NGK Insulators, Ltd.), 06 February, 2001 (06.02.01), Claim 6 (Family: none)	11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04622

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-11 relate to a ceramics honeycomb structural body having a porosity gradually increasing or decreasing in a specified direction.

Claims 12-20 relate to a method of manufacturing the ceramics honeycomb structural body having a reduced porosity.

They are not considered to be a single invention or groups of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J35/04, B01D53/86, B28B11/04, C04B41/87  
F01N3/28

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94,  
F01N3/00-3/02, F01N3/04-3/38, F01N9/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 2001/3728 A1 (ITO, Keiji)	3-10,12-20
Y	2001. 06. 14, 請求項1, 請求項4, 請求項8, 請求項10, [0002], [0019], [0025]-[0027], [0032], EXAMPLES & JP 2001-162177 A, 請求項1, 請求項4, 請求項8, 請求項10, [0001], [0015], [0021]-[0023], [0027], 実施形態例	11,19,20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 07. 03

国際調査報告の発送日

22.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 淳子



4G

3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 6242072 B1 (DENSO CORPORATION) 2001.06.05, 請求項2-4, 請求項7, 請求項8, 第1欄第6行-第9行, 第2欄第2行-第5行,	1,2,5-10,12-18
Y	第3欄第39行-第52行, 第4欄第13行-第32行, Embodiments & JP 2000-51710 A, 請求項1-3, 請求項6, 請求項8, 請求項11, 請求項12, 【0001】, 【0009】, 【0023】, 【0024】, 【0027】, 【0028】, 実施形態例	11,19,20
Y	JP 2001-31465 A (日本碍子株式会社) 2001.02.06, 請求項6 (ファミリーなし)	11

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-11は、所定方向に向かって気孔率が漸増又は漸減するセラミックスハニカム構造体に関するものである。

請求の範囲12-20は、気孔率を減少させたセラミックスハニカム構造体の製造方法に関するものである。

これらは、一の発明であるとも、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとも認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。